

B1

POWERED BY Dialog

**BEST AVAILABLE COPY**

**Proton conductor with high thermal, chemical and physical stability - contains acid and amphoteric substance, used for coating sheet, especially membrane, foil or electrode, or as membrane used in electrochemical cell, etc.**

**Patent Assignee:** AVENTIS RES & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG; CELANESE VENTURES GMBH; HOECHST AG; HOECHST RES & TECHNOLOGY DEUT GMBH & CO

**Inventors:** CLAUSS J; FRANK G; FUCHS A; KREUER K; MAIER J; SOCZKA-GUTH T

**Patent Family (7 patents, 18 countries)**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 19632285	A1	19980219	DE 19632285	A	19960809	199813	B
WO 1998007164	A1	19980219	WO 1997EP4305	A	19970807	199814	E
EP 917716	A1	19990526	EP 1997935572	A	19970807	199925	E
			WO 1997EP4305	A	19970807		
JP 2000517462	W	20001226	WO 1997EP4305	A	19970807	200104	E
			JP 1998509370	A	19970807		
US 6264857	B1	20010724	WO 1997EP4305	A	19970807	200146	E
			US 1999242036	A	19990702		
EP 917716	B1	20031105	EP 1997935572	A	19970807	200377	E
			WO 1997EP4305	A	19970807		
DE 59710967	G	20031211	DE 59710967	A	19970807	200382	E
			EP 1997935572	A	19970807		
			WO 1997EP4305	A	19970807		

**Priority Application Number (Number Kind Date):** DE 19632285 A 19960809

**Patent Details**

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
DE 19632285	A1	DE	8	2	
WO 1998007164	A1	DE	25		
National Designated States, Original	JP US				
Regional Designated States, Original	AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE				
EP 917716	A1	DE			PCT Application WO

				1997EP4305
				Based on OPI patent WO 1998007164
Regional Designated States,Original	DE FR GB			
JP 2000517462	W	JA	20	PCT Application WO 1997EP4305
				Based on OPI patent WO 1998007164
US 6264857	B1	EN		PCT Application WO 1997EP4305
				Based on OPI patent WO 1998007164
EP 917716	B1	DE		PCT Application WO 1997EP4305
				Based on OPI patent WO 1998007164
Regional Designated States,Original	DE FR GB			
DE 59710967	G	DE		Application EP 1997935572
				PCT Application WO 1997EP4305
				Based on OPI patent EP 917716
				Based on OPI patent WO 1998007164

**Alerting Abstract: DE A1**

The proton conductor (I) contains 1-99 wt.% acid and 99-1 wt.% amphoteric substance (II) and is thermostable at temperatures up to 400(deg)C.

Also claimed are: (a) a membrane containing (I), resistant to temperatures up to 400(deg)C; and (b)

methods for producing (I) and the membrane.

USE - (I) is used for coating sheet materials, especially membranes, foils and electrodes; and the membranes are used in secondary batteries, electrochromic displays or electrochemical cells (all claimed), including fuel cells.

ADVANTAGE - Known proton conductors resistant to temperature above 100(deg)C have limitations. Mixtures of oxo-acids or salts with anhydrous amphoteric substances are useful only at ca. 200(deg)C and have unsatisfactory power/weight and power/volume ratio for mobile applications, whilst oxides, hydroxides and apatites have satisfactory proton conductivity only above 500(deg)C. Polymer electrolyte membranes are useful only up to 100(deg)C. (I) have good proton conductivity over a wide temperature range and high chemical, electrochemical and physical stability, are resistant to chemical attack by acids and bases and to both high and low temperatures. Their large power/volume and power/weight ratios, with values of > 300 W/l, preferably > 350 W/l and > 150 W/kg, preferably > 190 W/kg in a fuel cell stack.

**International Classification (Main):** H01B-001/00, H01B-001/06, H01B-001/12, H01M-008/08  
**(Additional/Secondary):** C08J-007/06, C25B-011/04, G02F-001/15, G09F-009/30, H01M-010/40, H01M-008/02, H01M-008/10

**US Classification, Issued:** 252500000, 252062200, 252063300, 429033000, 204296000

### Original Publication Data by Authority

#### Germany

Publication Number: DE 19632285 A1 (Update 199813 B)

Publication Date: 19980219

**\*\*Protonenleiter mit einer Temperaturbeständigkeit in einem weiten Bereich und guten Protonenleitfähigkeiten\*\***

Assignee: Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE (FARH)

Inventor: Kreuer, Klaus-Dieter, 71034 Boeblingen, DE Fuchs, Annette, 71263 Weil der Stadt, DE Maier, Joachim, 75446 Wiernsheim, DE Frank, Georg, Dr., 72074 Tuebingen, DE Soczka-Guth, Thomas, Dr., 65719 Hofheim, DE Clauss, Joachim, Dr., 65929 Frankfurt, DE

Language: DE (8 pages, 2 drawings)

Application: DE 19632285 A 19960809 (Local application)

Original IPC: H01M-8/08(A) C25B-11/04(B) G09F-9/30(B)

Current IPC: H01M-8/08(A) C25B-11/04(B) G09F-9/30(B)

Claim: \* 1. Protonenleiter enthaltend eine Saure und ein nicht-wässriges Amphoter, \*\*dadurch gekennzeichnet,\*\* dass die Saure zu 1 bis 99 Gew.-% und das Amphoter zu 99 bis 1 Gew.-% enthalten ist und der Protonenleiter in einem Temperaturbereich bis 400(deg)C thermisch stabil ist. |DE 5971096 7 G (Update 200382 E)

Publication Date: 20031211

Assignee: CELANESE VENTURES GMBH; DE (CELA)

Language: DE

Application: DE 59710967 A 19970807 (Local application) EP 1997935572 A 19970807 (Application) WO 1997EP430 5 A 19970807 (PCT Application)

Priority: DE 19632285 A 19960809

Related Publication: EP 917716 A (Based on OPI patent ) WO 1998007164 A (Based on OPI patent )

Original IPC: H01B-1/12(A) H01M-8/02(B) H01M-8/10(B)

Current IPC: H01B-1/12(A) H01M-8/02(B) H01M-8/10(B)

### European Patent Office

Publication Number: EP 917716 A1 (Update 199925 E)

Publication Date: 19990526

**\*\*PROTONENLEITER MIT EINER TEMPERATURBESTANDIGKEIT IN EINEM WEITEN BEREICH UND GUTEN PROTONENLEITFAHIGKEITEN PROTON CONDUCTOR WITH WIDE-RANGING THERMAL RESISTANCE AND GOOD PROTON CONDUCTIVITY CONDUCTEURS DE PROTONS A LARGE RESISTANCE THERMIQUE ET PRESENTANT DE BONNES PROPRIETES EN TERMES DE CONDUCTION PROTONIQUE\*\***

Assignee: Aventis Research Technologies GmbH Co. KG, 65926 Frankfurt am Main, DE (AVET)

Inventor: KREUER, Klaus-Dieter, Danzigerstrasse 3, D-71034 Boeblingen, DE FUCHS, Annette, Hofackerstrasse 9, D-71263 Weil der Stadt, DE MAIER, Joachim, Im Kazenloch 102, D-75446 Wiernsheim, DE FRANK, Georg, Staudach 164, D-72074 Tuebingen, DE SOCZKA-GUTH, Thomas, Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim, DE CLAUSS, Joachim, Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt, DE

Language: DE

Application: EP 1997935572 A 19970807 (Local application) WO 1997EP4305 A 19970807 (PCT Application)

Priority: DE 19632285 A 19960809

Related Publication: WO 1998007164 A (Based on OPI patent )

Designated States: (Regional Original) DE FR GB

Original IPC: H01B-1/12(A) H01M-8/02(B) H01M-8/10(B)

Current IPC: H01B-1/12(A) H01M-8/02(B) H01M-8/10(B)

Original Abstract: The invention concerns proton conductors which contain between 1 and 99 wt % of an acid and between 99 and 1 wt % of a nonaqueous ampholyte, are resistant to temperatures of between -50 (deg)C and 400 (deg)C, and whose proton conduction is  $\geq 10^{-5}$  S/cm. The invention further concerns membranes containing the proton conductors according to the invention, processes for preparing the membranes and their use in electrochemical cells, secondary batteries and electrochromic displays. |EP 917716 B1 (Update 200377 E)

Publication Date: 20031105

**\*\*PROTONENLEITER MIT EINER TEMPERATURBESTANDIGKEIT IN EINEM WEITEN BEREICH UND GUTEN PROTONENLEITFAHIGKEITEN PROTON CONDUCTOR WITH WIDE-RANGING THERMAL RESISTANCE AND GOOD PROTON CONDUCTIVITY CONDUCTEURS DE PROTONS A LARGE RESISTANCE THERMIQUE ET PRESENTANT DE BONNES PROPRIETES EN TERMES DE CONDUCTION PROTONIQUE\*\***

Assignee: Celanese Ventures GmbH, Industriepark Hoechst, Gebaude K 801, 65926 Frankfurt am Main, DE (CELA)

Inventor: KREUER, Klaus-Dieter, Danzigerstrasse 3, D-71034 Boblingen, DE FUCHS, Annette, Hofackerstrasse 9, D-71263 Weil der Stadt, DE MAIER, Joachim, Im Kazenloch 102, D-75446 Wiernsheim, DE FRANK, Georg, Staudach 164, D-72074 Tubingen, DE SOCZKA-GUTH, Thomas, Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim, DE CLAUSS, Joachim, Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt, DE

Language: DE

Application: EP 1997935572 A 19970807 (Local application) WO 1997EP4305 A 19970807 (PCT Application)

Priority: DE 19632285 A 19960809

Related Publication: WO 1998007164 A (Based on OPI patent )

Designated States: (Regional Original) DE FR GB

Original IPC: H01B-1/12(A) H01M-8/02(B) H01M-8/10(B)

Current IPC: H01B-1/12(A) H01M-8/02(B) H01M-8/10(B)

Claim: 1. Protonenleiter enthaltend eine Saure und ein nicht-wassriges Amphoter, wobei die Saure zu 1 bis 99 Gew.% und das Amphoter zu 99 bis 1 Gew.-% enthalten ist und der Protonenleiter in einem Temperaturbereich bis 400 (deg)C thermisch stabil ist und der Protonenleiter eine Protonenleitfahigkeit

$\geq 10^{-5}$  S/cm besitzt, \*\*dadurch gekennzeichnet, dass\*\* das Amphoter eine niedermolekulare Verbindung mit einem Molekulargewicht  $\leq 1000$  g/mol ist, wobei das Amphoter Imidazol-, Vinylimidazol-, Pyrrazol-, Oxazol-, Cabazol-, Indol-, Isoindol-, Dihydrooxazol-, Isooxazol-, Thiazol-, Benzothiazol-, Isothiazol-, Benzimidazol-, Imidazolidin, Indazol, 4, 5-Dihydropyrazol, 1,2,3-Oxadiazol, Furazan, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,3-Triazol, Benzotriazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Pyrrol, Pyrrolidin- oder Pyrrazolgruppen enthält oder eine Verbindung der Formel [CF 0012.0001][CF 0012.0002][CF 0012.0003] mit X: O, S, NH Y: N, NR'+ R: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, CO<sub>2</sub>R', SO<sub>3</sub>R' C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R' R': H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Me = CH<sub>3</sub> ist. 1. A proton conductor comprising an acid and a nonaqueous amphoteric material, wherein the acid is present in an amount of from 1 to 99% by weight and the amphoteric material is present in an amount of from 99 to 1% by weight, and the proton conductor is thermally stable in a temperature range up to 400(deg)C and has a proton conductivity of  $\geq 10^{-5}$  S/cm, \*\*characterized in that\*\* the amphoteric material is a low molecular weight compound having a molecular weight of  $\leq 1000$  g/mol, the amphoteric material comprising imidazole, vinylimidazole, pyrazole, oxazole, carbazole, indole, isoindole, dihydrooxazole, isooxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzimidazole, imidazolidine, indazole, 4,5-dihydropyrazole, 1,2,3-oxadiazole, furazane, 1,2,3-thiadiazole, 1,2,4-thiadiazole, 1,2,3-triazole, benzotriazole, 1,2,4-triazole, tetrazole, pyrrole, pyrrolidine or pyrazole groups, or a compound of the formula [CF 0016.0001][CF 0016.0002][CF 0016.0003] where X: O, S, NH Y: N, NR'+ R: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, CO<sub>2</sub>R', SO<sub>3</sub>R' C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R' R': H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Me = CH<sub>3</sub>. 1. Conducteur protonique contenant un acide et un amphotere non aqueux, qui contient de 1 a 99% en poids d'acide et de 99 a 1% en poids d'amphotere et le conducteur protonique est thermiquement stable dans une gamme de temperature allant jusqu'a 400 (deg)C et le conducteur protonique possede une conductivite protonique  $\geq 10^{-5}$  S/cm, \*\*caracterise en ce que\*\* l'amphotere est un compose de faible masse moleculaire avec une masse moleculaire  $\leq 1000$  g/mol, dans lequel l'amphotere contient des groupes imidazole, vinylimidazole, pyrrazole, oxazole, carbazole, indole, iso-indole, dihydro-oxazole, iso-oxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzimidazole, imidazolidine, indazole, 4,5-dihydropyrazole, 1,2,3-oxadiazole, furazane, 1,2,3-thiadiazole, 1,2,4-thiadiazole, 1,2,3-triazole, benzotriazole, 1,2,4-triazole, tetrazole, pyrrole, pyrrolidine ou pyrrazole ou un compose de formule [CF 0019.0001][CF 0020.0001] avec X: O, S, NH Y: N, NR'+ R: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, CO<sub>2</sub>R', SO<sub>3</sub>R', C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R' R': H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Me = CH<sub>3</sub>.

## Japan

Publication Number: JP 2000517462 W (Update 200104 E)

Publication Date: 20001226

Assignee: HOECHST AG; DE (FARH)

Inventor: KREUER K FUCHS A MAIER J FRANK G SOCZKA-GUTH T CLAUSS J

Language: JA (20 pages)

Application: WO 1997EP4305 A 19970807 (PCT Application) JP 1998509370 A 19970807 (Local application)

Priority: DE 19632285 A 19960809

Related Publication: WO 1998007164 A (Based on OPI patent)

Original IPC: H01B-1/06(A) C08J-7/06(B) G02F-1/15(B) H01M-8/02(B) H01M-10/40(B)

Current IPC: H01B-1/06(A) C08J-7/06(B) G02F-1/15(B) H01M-8/02(B) H01M-10/40(B)

## United States

Publication Number: US 6264857 B1 (Update 200146 E)

Publication Date: 20010724

\*\*Proton conductors which are thermally stable over a wide range and have good proton conductivities.\*\*

Assignee: Aventis Research Technology GmbH Co. KG, Frankfurt am Main, DE (AVET)  
Inventor: Kreuer, Klaus-Dieter, Boblingen, DE Fuchs, Annette, Weil der Stadt, DE Maier, Joachim, Wiernsheim, DE Frank, Georg, Tübingen, DE Soczka-Guth, Thomas, Hofheim, DE Clauss, Joachim, Frankfurt, DE  
Agent: Frommer Lawrence Haug  
Language: EN  
Application: WO 1997EP4305 A 19970807 (PCT Application) US 1999242036 A 19990702 (Local application)  
Priority: DE 19632285 A 19960809  
Related Publication: WO 1998007164 A (Based on OPI patent )  
Original IPC: H01B-1/00(A)  
Current IPC: H01B-1/00(A)  
Original US Class (main): 252500  
Original US Class (secondary): 25262.2 25263.3 42933 204296  
Original Abstract: Proton conductors comprising from 1 to 99% by weight of an acid and from 99 to 1% by weight of a nonaqueous amphoteric material which are thermally stable from -50(deg) C. to 400(deg) C. and have a proton conductivity of  $\leq 10^{-5}$  S/cm. The invention further relates to membranes comprising the proton conductors of the invention, processes for preparing the membranes and their use in electrochromic cells, secondary batteries and electrochromic displays.  
Claim: 1. A proton conductor comprising an acid and a non-aqueous amphoteric material, wherein the acid is a high molecular weight or is a low molecular weight and/or polymeric acid, and wherein the amphoteric material is a low molecular weight amphoteric material having a molecular weight of  $\geq 1000$  g/mol and wherein the acid is present in an amount of from 1 to 99% by weight and wherein the amphoteric material is present in an amount of from 99 to 1% by weight, and wherein the proton conductor is thermally stable in a temperature range up to 400(deg) C. and has a proton conductivity of  $\leq 10^{-5}$  S/cm in this temperature range.

**WIPO**

Publication Number: WO 1998007164 A1 (Update 199814 E)

Publication Date: 19980219

**\*\*PROTON CONDUCTOR WITH WIDE-RANGING THERMAL RESISTANCE AND GOOD PROTON CONDUCTIVITY\*\***

Assignee: HOECHST RESEARCH TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH C, O. KG, BRUENINGSTRASSE 50, D-65929 FRANKFURT AM MAIN, DE (FARH)

Inventor: KREUER, KLAUS-DIETER, DANZIGERSTRASSE 3, D-71034 BOEBLINGEN, DE FUCHS, ANNETTE, HOFACKERSTRASSE 9, D-71263 WEIL DER STADT, DE MAIER, JOACHIM, IM KAZENLOCH 102, D-75446 WIERNESHEIM, DE FRANK, GEORG, STAEUDACH 164, D-72074 TUEBINGEN, DE SOCZKA-GUTH, THOMAS, SOPHIE-REINHEIMER-STRASSE 12, D-65719 HOFHEIM, DE CLAUSS, JOACHIM, JOHANNESALLEE 41, D-65929 FRANKFURT, DE

Language: DE (25 pages)

Application: WO 1997EP4305 A 19970807 (Local application)

Priority: DE 19632285 A 19960809

Designated States: (National Original) JP US (Regional Original) AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Original IPC: H01B-1/12(A) H01M-8/02(B) H01M-8/10(B)

Current IPC: H01B-1/12(A) H01M-8/02(B) H01M-8/10(B)

Original Abstract: Protonenleiter enthaltend zu 1 bis 99 Gew.-% eine Saure und zu 99 bis 1 Gew.-% ein nicht-waessriges Amphoter mit einer Temperaturbestaendigkeit von -50 (deg)C bis 400 (deg)C und einer Protonenleitfaehigkeit von  $\geq 10^{-5}$  S/cm. Ferner betrifft die Erfindung Membranen enthaltend die erfindungsgemaessen Protonenleiter, Verfahren zur Herstellung der Membranen und deren Verwendung

in elektrochemischen Zellen, Sekundaerbatterien und elektrochromen Anzeigen. The invention concerns proton conductors which contain between 1 and 99 wt % of an acid and between 99 and 1 wt % of a nonaqueous ampholyte, are resistant to temperatures of between -50 (deg)C and 400 (deg)C, and whose proton conduction is  $\geq 10^{-5}$  S/cm. The invention further concerns membranes containing the proton conductors according to the invention, processes for preparing the membranes and their use in electrochemical cells, secondary batteries and electrochromic displays.

Derwent World Patents Index

© 2007 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8595669



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 32 285 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 M 8/08**  
C 25 B 11/04  
G 09 F 9/30

②1 Aktenzeichen: 196 32 285.5  
②2 Anmeldetag: 9. 8. 96  
④3 Offenlegungstag: 19. 2. 98

DE 196 32 285 A 1

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Kreuer, Klaus-Dieter, 71034 Böblingen, DE; Fuchs,  
Annette, 71263 Weil der Stadt, DE; Maier, Joachim,  
75446 Wiernsheim, DE; Frank, Georg, Dr., 72074  
Tübingen, DE; Soczka-Guth, Thomas, Dr., 65719  
Hofheim, DE; Clauß, Joachim, Dr., 65929 Frankfurt,  
DE

⑤4 Protonenleiter mit einer Temperaturbeständigkeit in einem weiten Bereich und guten Protonenleitfähigkeiten

⑤7 Protonenleiter, enthaltend zu 1 bis 99 Gew.-% eine Säure und zu 99 bis 1 Gew.-% ein nicht-wäßriges Amphoter mit einer Temperaturbeständigkeit von -50°C bis 400°C und einer Protonenleitfähigkeit von  $\geq 10^{-5}$  S/cm. Ferner betrifft die Erfindung Membranen, enthaltend die erfindungsgemäßen Protonenleiter, Verfahren zur Herstellung der Membranen und deren Verwendung in elektrochemischen Zellen, Sekundärbatterien und elektrochromen Anzeigen.

DE 196 32 285 A 1



## Beschreibung

Gegenstand dieser Erfindung sind Protonenleiter mit einer Temperaturbeständigkeit in einem weiten Bereich und hohen Leitfähigkeiten sowie deren Verwendung in elektrochemischen Zellen, wie z. B. Brennstoffzellen, Sekundärbatterien und elektrochromen Anzeigen.

Protonenleiter mit einer Temperaturbeständigkeit über 100°C sind aus der Literatur bekannt. Die bekannten Protonenleiter weisen jedoch wesentliche Nachteile auf.

So zeigen protonenleitende Mischungen von Oxo-Säuren oder ihrer Salzen (z. B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure etc. bzw. deren Salze) und einem aus wasserfreien Substanzen bestehenden Amphoter brauchbare Protonenleitfähigkeiten nur bei Temperaturen um 200°C (Th. Dippel et al, Solid State Ionics, 1993, 61, 41; K.D. Kreuer et al, Chem. Mater., 1996, 8, 610–41). Das Leistungsgewicht (W/kg) und das Leistungsvolumen (W/l) sind im Vergleich zu Polymerelektrolyt-Membranen (PEM) durch die geringeren Werte für die Protonenleitfähigkeit ungünstig klein. Dadurch sind die Möglichkeiten, ins besonders bei der Verwendung als protonenleitende Membrane für Brennstoffzellen für den mobilen Einsatz, beschränkt.

Ferner bekannt ist die Verwendung von Oxiden, Hydroxiden und Apatiten als Hochtemperatur-Protonenleiter (Kreuer et al, Chem. Mater.; Vol. 8, No. 3, 1996, p. 615 ff). Relativ gute Protonenleitfähigkeiten können mit diesen Materialien jedoch erst bei Temperaturen oberhalb 500°C erreicht werden. Im mittleren und Tieftemperaturbereich zeigen sie keine ausreichende Protonenleitfähigkeit. Das Leistungsgewicht und das Leistungsvolumen sind im Vergleich zu PEM noch höher als bei Verwendung von Oxo-Säuren und ihrer Salze (W. Dönitz, "Fuel Cells for Mobile Applications, Status, Requirements and Future Application Potential", Proc. Of The 11th World Hydrogen Conference, Dechema, Stuttgart, 1996, p. 1623).

Die bisher bekannten protonenleitenden Polymerelektrolyt-Membranen (PEM) zeigen hohe Protonenleitfähigkeiten in niedrigeren Temperaturbereichen ( $\leq 100^\circ\text{C}$ ) und ermöglichen bei der Verwendung in Brennstoffzellen einen schnellen Leistungsanstieg. So zeigt z. B. eine Dow-Membran, bestehend aus einem perfluorierten Polymer bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von 0,1–0,2 S/cm (G.A. Eisman, Journ. Of Power Sources, Vol. 29, 1990, 389–398). Das Leistungsvermögen protonenleitender Membrane ist wesentlich vom Ampholytgehalt und dem Säuregehalt der Membran abhängig. Die bekannten PEM verwenden als Ampholyt Wasser. Dies beschränkt die obere Grenze der Betriebstemperatur auf etwa 100°C. Oberhalb dieser Grenze kommt es zu einer Dehydratisierung der Membran, wodurch das Leistungsvermögen der Membran (Protonenleitfähigkeit und damit elektrische Leistungsabgabe sowie mechanische Festigkeit) herabgesetzt wird (S. Gottesfeld et al, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, J. Electrochem. Soc., 1994, 141, L46–L50).

Einige der aus dem Stand der Technik bekannten Protonenleiter sind zwar bei hohen Temperaturen einsetzbar (Oxo-Säuren, z. B. Phosphorsäure sowie Hydroxide, Oxide und Apatite), besitzen jedoch ein zu kleines Leistungsgewicht und ein zu kleines Leistungsvolumen. Bei niedrigen Temperaturen zeigen diese Systeme jedoch keine ausreichenden Protonenleitfähigkeiten. Polymerelektrolytmembranen zeigen zwar in Temperaturbereichen unter 100°C gute Protonenleitfähigkeiten, sind aber bei Temperaturen oberhalb 100°C allgemeinen nur wenig stabil.

Es besteht daher die Aufgabe Protonenleiter bereitzustellen, die in einem weiten Temperaturbereich gute Protonenleitfähigkeiten zeigen, eine hohe chemische und elektrochemische und gegebenenfalls mechanische Stabilität aufweisen und gegen den Angriff von Säuren und Basen chemisch beständig sind. Ferner sollten sie ein großes Leistungsvolumen und ein großes Leistungsgewicht aufweisen.

Die Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung gelöst und betrifft Protonenleiter enthaltend 1–99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-%, einer Säure und 99–1 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 10 Gew.-%, insbesondere 80 bis 20 Gew.-%, eines nicht-wäßrigen Amphoters, die in einem Temperaturbereich bis 400°C, insbesondere –50 bis 300°C, thermisch stabil sind. Die erfindungsgemäßen Protonenleiter zeigen in diesem Temperaturbereich Protonenleitfähigkeiten von  $\leq 10^{-5}$  S/cm, insbesondere  $\geq 10^{-3}$  S/cm.

Die in dem erfindungsgemäßen Protonenleiter enthaltene Säure sowie auch das Amphoter können niedermolekular oder hochmolekular sein. Ebenso können Mischungen aus niedermolekularen und polymeren Säuren bzw. Amphoteren eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die protonenleitende Mischung ein niedermolekulares Amphoter und eine hochmolekulare oder niedermolekulare Säure, die gegebenenfalls in einem hochmolekularen Polymer (als Träger) eingelagert sein kann oder ein niedermolekulares und hochmolekulares Amphoter und eine niedermolekulare Säure.

Unter hochmolekularen Säuren werden insbesondere Säuren mit einem Molekulargewicht  $> 1000$  g/mol, vorzugsweise  $> 2000$  g/mol, verstanden. Die erfindungsgemäß verwendeten polymeren, hochmolekularen Säuren besitzen ionisch dissoziierbare kovalent gebundene Gruppen, die als Bronstedt-Protonendonoren gegenüber dem Amphoter wirken. Insbesondere verwendet werden Polyarylene, halogenierte aliphatische Polymere oder Copolymere enthaltend aromatische und aliphatische Monomereinheiten, die mit funktionellen Gruppen substituiert sind. Bevorzugte funktionelle Substituenten sind z. B.  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $\text{PO}_3\text{M}_1$  oder 2 oder  $\text{COOM}$ , wobei M für H, Na, K, Li, Ag, Cu, Ca, Mg oder Ba steht.

Beispiele für bevorzugte hochmolekulare Säuren sind z. B. aromatische und aliphatische Polymere, insbesondere perhalogenierte, vorzugsweise perfluorierte, aliphatische Polymere, sowie Polyetherketone, Polyethersulfone, Polyimide, Polyphenylensulfide, Polyphenylenoxide und Copolymere, die Einheiten aus diesen Polymeren enthalten und mit Sulfonsäuregruppen ( $\text{SO}_3\text{M}$ ), Phosphorsäuregruppen ( $\text{PO}_3\text{M}_1$  oder 2) oder Carbonsäuregruppen ( $\text{COOM}$ ) substituiert sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Säure polymer oder an das Amphoter gebunden vor. Auf diese Weise wird ein Entweichen der Säure und somit eine Kontamination der Umgebung mit der korrosiven

Säure vermieden.

Die in den erfindungsgemäßen Protonenleitern enthaltenen niedermolekularen Säuren mit einem Molekulargewicht  $\leq 1000$  g/mol, vorzugsweise  $\leq 500$  g/mol, besitzen ebenfalls, wie auch die polymeren Säuren, ionisch dissoziierbare, kovalent gebundene Gruppen, die als Bronstedt-Protonendonoren gegenüber dem Amphoteren wirken. Bevorzugt werden hier organische aromatische Verbindungen sowie halogenierte aliphatische oder aromatische Verbindungen mit kovalent gebundenen funktionellen Gruppen, wie z. B.  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$ ,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{B(OM)}_2$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{M}$ , wobei M die vorstehend genannte Bedeutung hat, eingesetzt. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von organischen aliphatischen und aromatischen Sulfonsäuren, z. B. p-Toluolsulfonsäure, Methylsulfonsäure oder Trifluormethylsulfonsäure, sowie von aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren.

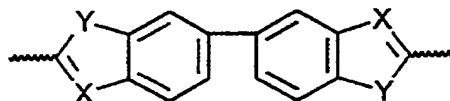
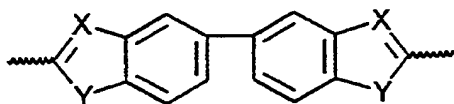
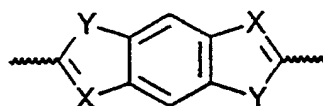
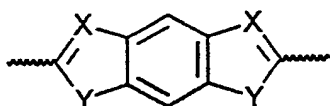
Weiterhin bevorzugt sind anorganische Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Perchlorsäure.

Es können sowohl hochmolekulare, als auch niedermolekulare Amphotere oder Mischungen von hochmolekularen und niedermolekularen Amphoteren eingesetzt werden.

Unter hochmolekular werden insbesondere solche Amphotere verstanden, die ein Molekulargewicht  $> 1000$  g/mol, vorzugsweise  $> 2000$  g/mol, besitzen. Bevorzugt werden als Amphotere aliphatische, gegebenenfalls halogenierte, Polymere, die in der Seitenkette amphotere Gruppen aufweisen, und aromatische Polymere, die in der Hauptkette amphotere Strukturen aufweisen, verwendet.

Insbesondere handelt es sich hierbei um Polymere oder Copolymere, die heteroaromatische oder heterocyclische, insbesondere stickstoffenthaltende, Baugruppen in der Haupt- oder Seitenkette besitzen.

Solche Baugruppen sind z. B.



mit X: O, S, NH R:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $t\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$  Y: N, NR', +.

Bevorzugte amphotere Gruppen sind z. B. Imidazol-, Pyrrolgruppen Oxazol-, Cabazol-, Indol-, Isoindol-, Dihydrooxazol-, Isooxazol-, Thiazol-, Benzothiazol-, Isothiazol-, Benzoimidazol-, Imidazolidin, Indazol, 4,5-Dihydropyrazol, 1,2,3-Oxadiazol, Furazan, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,3-Triazol, Benzotriazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Pyrrol, Pyrrolidin- oder Pyrrolgruppen sein.

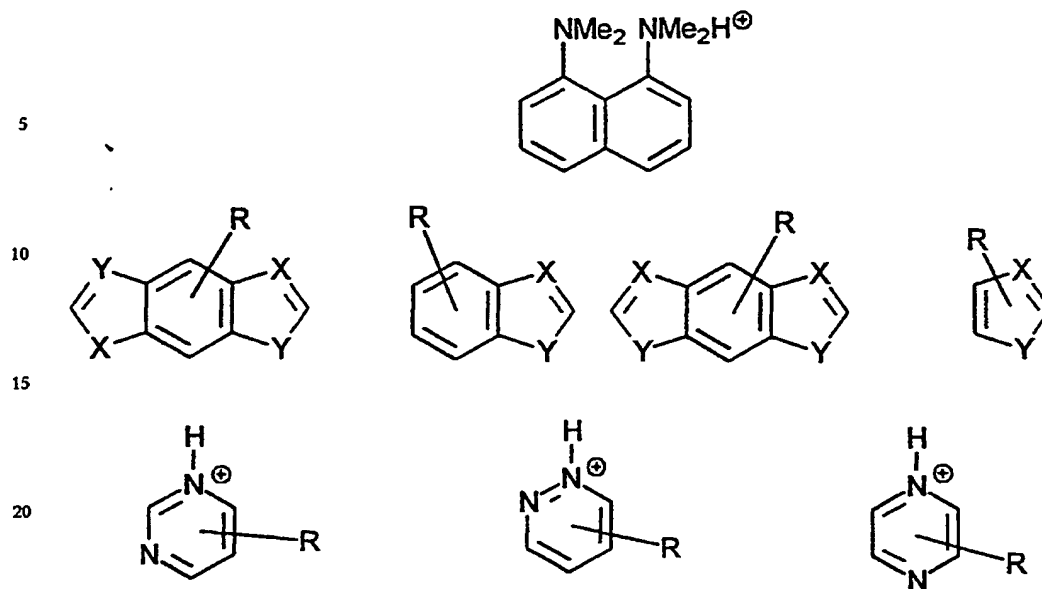
Insbesondere enthält das Amphotere Vinylimidazol-, Imidazol- oder Pyrrolgruppen.

Beispiele für bevorzugt verwendete hochmolekulare Amphotere sind:

Polybenzimidazol, Polybenzoxazole, Polybenzthiazole oder Polyacrylamid.

Unter niedermolekularen Amphoteren werden insbesondere solche Amphotere verstanden, die ein Molekulargewicht  $\leq 1000$  g/mol, vorzugsweise  $\leq 500$  g/mol, besitzen.

Erfindungsgemäß verwendete niedermolekulare Amphotere sind z. B.



25 mit X: O, S, NH

Y: N, NR'<sup>+</sup>

R: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, CO<sub>2</sub>R', SO<sub>3</sub>R' C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R'

R': H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

30 Me = CH<sub>3</sub>.

Insbesondere bevorzugt werden niedermolekulare Verbindungen, die als amphotere Gruppen Imidazol-, Pyrrazol- oder Phenylimidazolgruppen aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Protonenleiter werden erhalten, indem 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-%, der entsprechenden Säure mit 99–1 Gew.-%, vorzugsweise 90–10 Gew.-%, insbesondere 80–20 Gew.-% des entsprechenden Amphoters bei Temperaturen im Bereich von –40°C bis 250°C, vorzugsweise 20°C bis 100°C, in einem Lösemittel oder lösemittelfrei zusammengebracht werden.

Als Lösemittel können allgemein solche Lösemittel eingesetzt werden in denen sich die Säure und das Amphoter lösen oder dispergiert werden können. Als Beispiele sind zu nennen: N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Toluol oder Wasser. Das Lösemittel kann bei Bedarf anschließend, beispielsweise durch verdampfen, entfernt werden.

Die erfindungsgemäßen Protonenleiter können in Form von fließfähigen Zubereitungen, beispielsweise als Lösung in einem entsprechenden Lösemittel oder als Dispersionen, Pasten oder Aerosolen oder ähnlichem, zur Beschichtung von Gegenständen, z. B. Membranen, Folie oder Elektroden verwendet werden.

45 Ferner ist es möglich ein flächiges Gebilde, beispielsweise eine Membran oder eine Folie, die aus der, vorzugsweise polymeren, Säure besteht mit einer das, insbesondere niedermolekulare, Amphoter enthaltenden Lösung oder Dispersion oder lösemittelfrei, gegebenenfalls in der Schmelze, zu beschichten. Ebenso ist der umgekehrte Vorgang möglich, indem ein flächiges, das, vorzugsweise polymere Amphoter enthaltendes Gebilde mit der Säure, in Lösung oder Dispersion oder im geschmolzenen Zustand, zusammengebracht und beschichtet wird.

Die auf die beschriebene Weise erhaltenen protonenleitenden Membranen oder Folien besitzen in einem sehr weiten Temperaturbereich, vorzugsweise bei Temperaturen bis +400°C, insbesondere –50 bis 250°C, eine hohe Protonenleitfähigkeit. Die Leitfähigkeiten liegen insbesondere im Bereich von  $\geq 10^{-5}$  S/cm, vorzugsweise  $\leq 10^{-3}$  S/cm. Im Unterschied zu den bekannten Polymerelektrolytmembranen zeigen Membranen enthaltend die beschriebenen Protonenleiter eine hohe chemische und elektrochemische Stabilität in den genannten Temperaturbereichen. Ferner zeichnen sich die erfindungsgemäßen Protonenleiter bei Anwendung in einem Brennstoffzellen-Stack durch ein großes Leistungsgewicht, insbesondere > 150 W/kg, vorzugsweise > 190 W/kg, und ein großes Leistungsvolumen, insbesondere > 300 W/l, vorzugsweise > 350 W/l, aus.

Die erfindungsgemäßen Protonenleiter sowie Membranen oder Folien enthaltend die erfindungsgemäßen Protonenleiter eignen sich auf Grund ihrer Temperaturbeständigkeit sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Temperaturen, ihrer guten chemischen und physikalischen Stabilität und hohen Protonenleitfähigkeit besonders gut für den Einsatz in elektrochemischen Zellen, insbesondere Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren, sowie in sekundären Batterien oder für die Verwendung in elektrochromen Anzeigen.

#### Beispiele

Imidazol/Pyrazol behandelte Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (Hostatec®, Hoechst AG)

Eine 40 µm Dicke Membran aus sulfonierten Hostatec (PEKK, Sulfonierungsgrad 72,5%) wird mit festem Pyrazol bzw. Imidazol in innigen Kontakt gebracht. Danach wird die Membran und der Heterocyclus auf Temperaturen von 80–90°C für das Pyrazol und 100–110°C für das Imidazol gebracht. Man hält die Mischung 1–2 Stunden bei dieser Temperatur, um eine gleichmäßige Verteilung der Heterocyclus in der Membran zu erreichen. Die Menge des in die Membran eingebrachten Heterocyclus läßt sich direkt durch die Menge des auf die Membran aufgetragenen Heterocyclus kontrollieren. Mit dieser Methode lassen sich Membranen mit einem Heterocyclusgehalt von bis zu 200 Gewichtsprozent herstellen.

Typische Abhängigkeiten der Protonenleitfähigkeiten von der Temperatur und dem Amphotergehalt zeigen Fig. 1 und Fig. 2. Die Werte wurden aus Messungen mit einem Impedanzanalysator gewonnen. Das Elektrodenmaterial bestand aus Gold.

Erreicht werden Leitfähigkeiten von  
0,01 S/cm für Imidazol mit  $n = 6.7$  bei 200°C  
0,02 S/cm für Pyrazol mit  $n = 9.3$  bei 200°C.

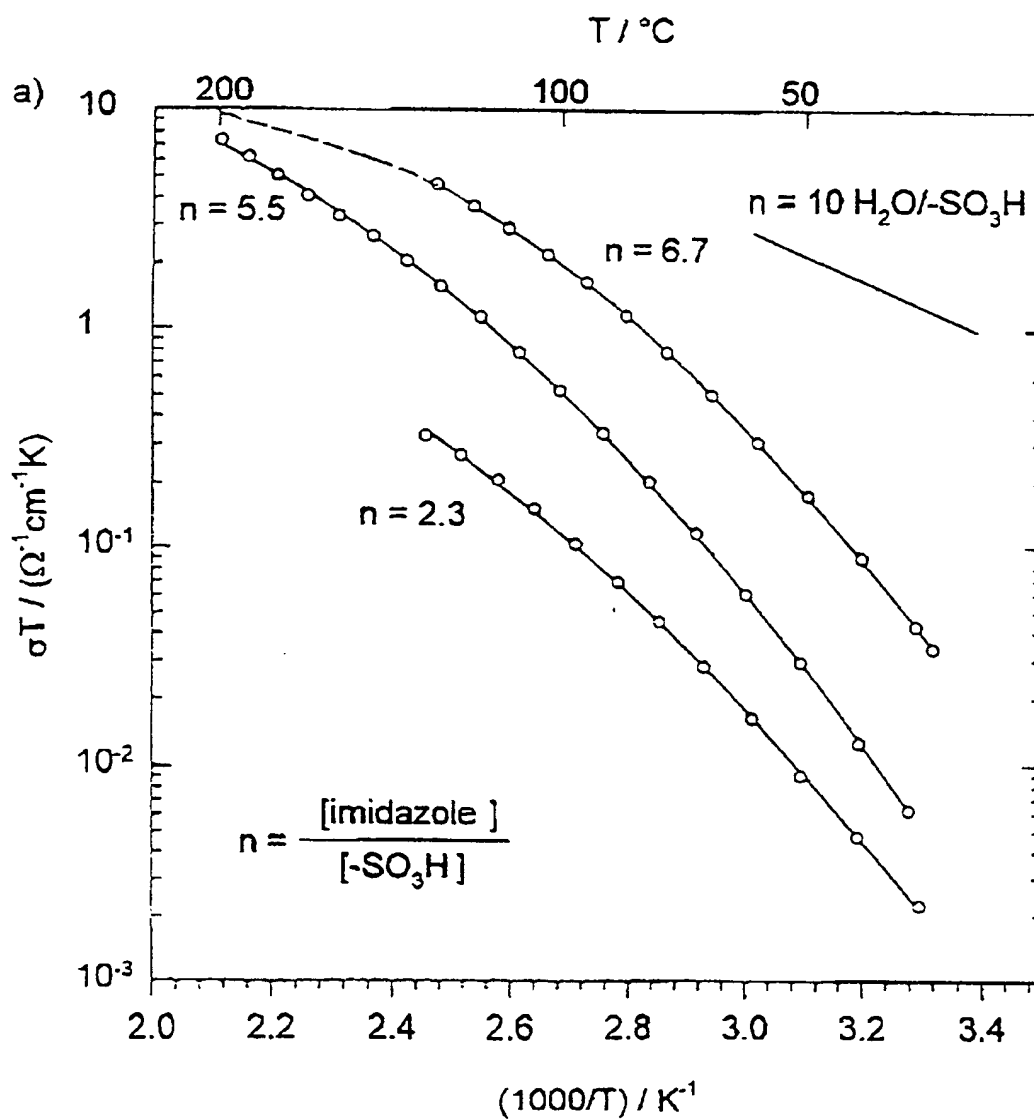
$n$  bezeichnet das molare Verhältnis von Heterocyclus zu Sulfonsäuregruppen am Polymer.

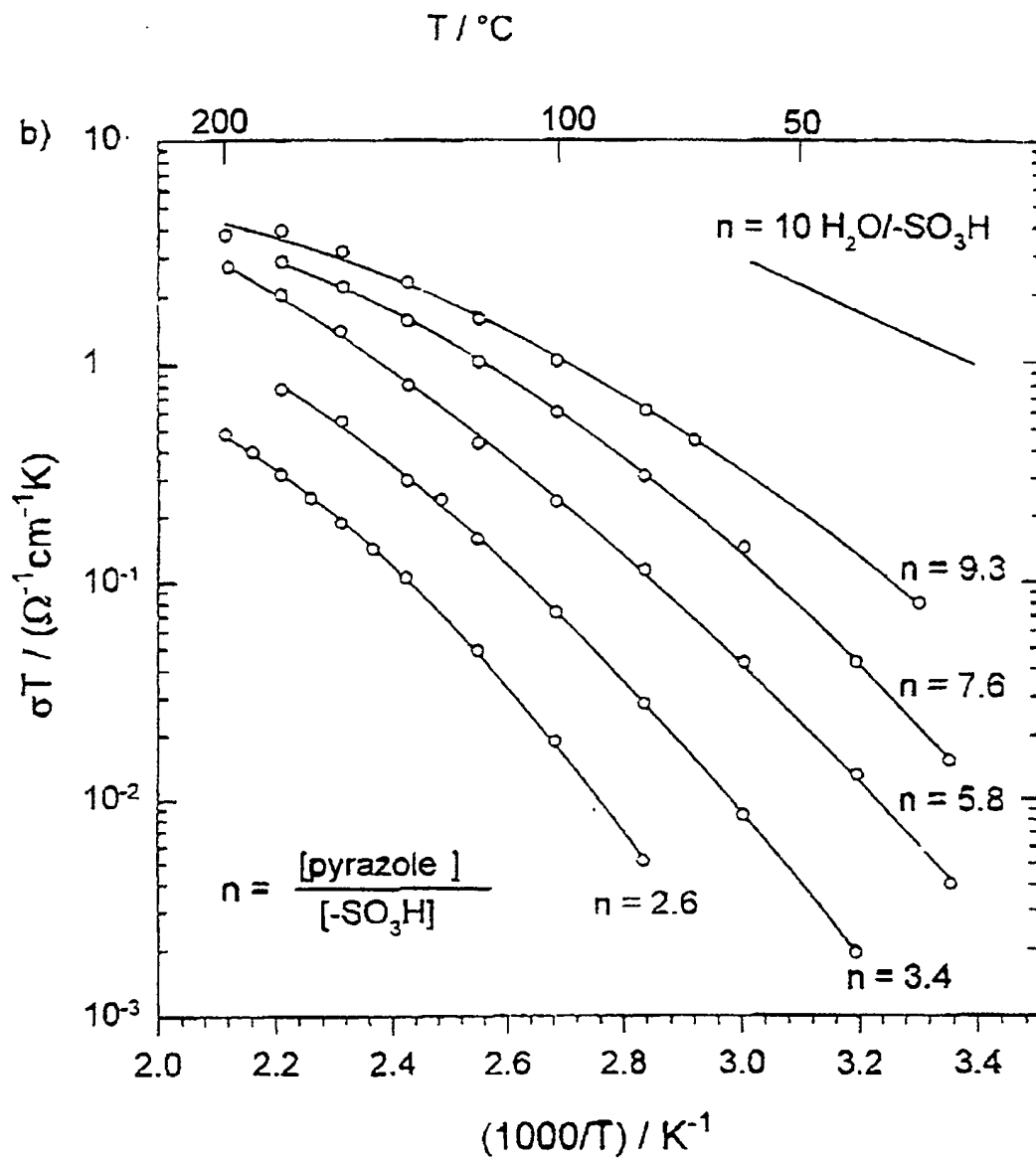
#### Patentansprüche

1. Protonenleiter enthaltend eine Säure und ein nicht-wäßriges Amphoter, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure zu 1 bis 99 Gew.-% und das Amphoter zu 99 bis 1 Gew.-% enthalten ist und der Protonenleiter in einem Temperaturbereich bis 400°C thermisch stabil ist.
2. Protonenleiter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß er in eine Protonenleitfähigkeit  $\geq 10^{-5}$  S/cm besitzt.
3. Protonenleiter nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Protonenleiter eine niedermolekulare und/oder polymere Säure enthält.
4. Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Protonenleiter ein niedermolekulares und/oder polymeres Amphoter enthält.
5. Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure ionisch dissoziierbare, kovalent gebundene Gruppen aufweist, die als Bronstedt-Protonendonoren gegenüber dem Amphoter wirken.
6. Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hochmolekulare Säure ein Polyarylen oder ein gegebenenfalls halogeniertes, aliphatisches Polymer oder ein Copolymer, enthaltend aromatische und aliphatische Monomereinheiten, ist, welches mit funktionellen Gruppen substituiert ist.
7. Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die niedermolekulare Säure eine aromatische oder aliphatische Verbindung mit kovalent gebundenen funktionellen Gruppen oder eine anorganische Mineralsäure ist.
8. Protonenleiter nach mindestens Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure als funktionelle Substituenten  $-\text{B}(\text{OM})_2$ ,  $\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_1$  oder  $2$ ,  $-\text{COOM}$  oder  $\text{CF}_3-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen, wobei M für H, Na, K, Li, Ag, Cu, Ca, Mg oder Ba steht, enthält.
9. Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Amphoter ein aromatisches oder aliphatisches, gegebenenfalls halogeniertes Polymer ist.
10. Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Amphoter eine niedermolekulare Verbindung ist.
11. Protonenleiter nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Amphoter Imidazol-, Vinylimidazol-, Pyrazol-, Oxazol-, Cabazol-, Indol-, Isoindol-, Dihydrooxazol-, Isooxazol-, Thiazol-, Benzothiazol-, Isothiazol-, Benzoimidazol-, Imidazolidin, Indazol, 4,5-Dihydropyrazol, 1,2,3-Oxadiazol, Furazan, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,3-Triazol, Benzotriazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Pyrrol, Pyrrolidin- oder Pyrazolgruppen enthält.
12. Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Beschichten von flächigen Gebilden, insbesondere Membranen, Folien und Elektroden.
13. Verfahren zur Herstellung eines Protonenleiters nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure und das Amphoter bei Temperaturen von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  in einem Lösemittel oder gegebenenfalls lösemittelfrei miteinander in Kontakt gebracht werden.
14. Membran enthaltend einen Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 mit einer Temperaturbeständigkeit bis zu  $400^\circ\text{C}$ .
15. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Membran, die aus der entsprechenden Säure besteht mit einer das Amphoter enthaltenden Lösung oder Dispersion oder lösemittelfrei, gegebenenfalls in der Schmelze, beschichtet wird.
16. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Membran, die aus dem entsprechenden Amphoter besteht mit einer die Säure enthaltenden Lösung oder Dispersion oder lösemittelfrei, gegebenenfalls in der Schmelze, beschichtet wird.
17. Verwendung der Membran nach Anspruch 14 in elektrochemischen Zellen, Sekundärbatterien oder elektrochromen Anzeigen.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**